

S/N unknown

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yoshio HAGIWARA

Serial No.: unknown

Filed: concurrent herewith

Docket No.: 12052.20US01

Title: METHOD FOR FORMING MULTI-LAYER WIRING STRUCTURE

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EL435536152US

Date of Deposit: August 24, 1999

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By: Hassen Buie  
Name: Hassen Buie

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Box Patent Application  
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicant hereby claims the benefit under Title 35, United States Code § 119 of foreign priority as follows:

Application No.  
10-241887

Filing Date  
August 27, 1998

Country  
Japan

The priority document(s) will be furnished at a later date

Respectfully submitted,

Yoshio HAGIWARA

By his attorneys,

MERCHANT, GOULD, SMITH, EDELL,  
WELTER, & SCHMIDT, P.A.

3100 Norwest Center  
90 South Seventh Street  
Minneapolis, Minnesota 55402  
(612) 332-5300

By

Curtis B. Hamre  
Curtis B. Hamre  
Reg. No. 29,165  
CBH:vvh

Dated: August 24, 1999

SAH  
#5

2-28-00

PATENT

1776  
056

1c584 U.S. PTO

09/382182



08/24/99

12052.204501

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JCS84 U.S. PRO

09/382182



08/24/99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 8月27日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第241887号

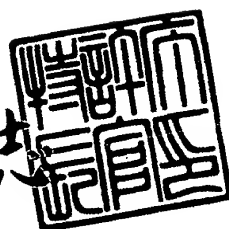
出 願 人  
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

1999年 7月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

1. 平佐山 建志



出証番号 出証特平11-3049868

【書類名】 特許願

【整理番号】 TOK9814

【提出日】 平成10年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明の名称】 多層配線構造の形成方法

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

    【氏名】 萩原 嘉男

【特許出願人】

    【識別番号】 000220239

    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100085257

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小山 有

【代理人】

    【識別番号】 230100631

    【弁護士】

    【氏名又は名称】 稲元 富保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 038807

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特平 1 0 - 2 4 1 8 8 7

【包括委任状番号】 9002866

【包括委任状番号】 9503018

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層配線構造の形成方法

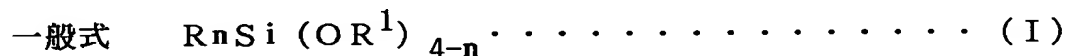
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 誘電率 3.5 以下のシリカ系層間絶縁膜にレジストマスクを介してエッチングを行って配線溝またはビアホールを形成し、この配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むようにした多層配線構造の形成方法において、前記レジストマスクに対し、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を 0.01 Torr～30.0 Torr の圧力雰囲気下で施すようにしたことを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記配線溝またはビアホールを形成した後、配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むダマシン法を利用したことを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記シリカ系層間絶縁膜の炭素含有量は 5～25 原子量%であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記シリカ系層間絶縁膜は、



(ただし、一般式 (I) における R は炭素数 1～4 のアルキル基、アリール基であり、R<sup>1</sup> は炭素数が 1～4 のアルキル基であり、n は 1～2 の整数である。) で表されるアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含むアルコキシシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解し、縮合反応して得られる化合物を含んでなる塗布液を塗布・焼成してなることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記塗布液は、テトラアルコキシシラン 1 モルに対しモノアルキルトリアルコキシシラン 2 乃至 6 モルを有機溶剤中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 6】 請求項 4 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記塗布液は、ジアルキルジアルコキシシラン 1 モルに対しテトラアルコキシシラン 0.5 乃至 4 モル及びモノアルキルトリアルコキシシラン 0.5 乃至 4 モルを有機溶剤中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 7】 請求項 4 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記塗布液は、モノアルキルトリアルコキシシランから得られるラダー型加水分解縮合物を含んでなる塗布液であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項 8】 請求項 1 または請求項 2 に記載の多層配線構造の形成方法において、前記シリカ系層間絶縁膜は、トリアルコキシシランの酸加水分解縮合生成物を含有するアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする溶液からなり、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定に際し、重量増加を示す塗布液を塗布・焼成してなることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は多層配線構造の形成方法に関し、例えばダマシン法を利用した多層配線構造の形成方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

図 1 に一般的な多層配線構造の形成方法を示す。

従来の多層配線構造の形成方法にあっては、先ず、図 1 (a) に示すように、基板上にアルミニウム (Al) 膜を形成し、この上にパターンを形成したレジストマスクを設け、RIE (リアクティブ・イオン・エッチング) にて同図 (b) に示すようにアルミニウム (Al) 膜をエッチングして下層配線を形成し、次いで、同図 (c) に示すように、SOG (spin on glass: ケイ素化合物をアルコール等の有機溶剤に溶解させた塗布液) を塗布し、(図 (c) では Al 配線上に直接 SOG 層を設けているが、必要に応じ、Al 配線をと SOG 層間にプラズマ CVD 法による層間絶縁膜を設けることもある)、次いで、同図 (d) に示すよう

にエッチバックによって平坦化し、更に同図(e)に示すように、平坦化した上にSOGを塗布し、同図(f)に示すように、このSOG膜に選択的エッチングにてビアホールを形成し、このビアホールにAl等を埋め込み、更に同図(g)に示すように、アルミニウム(Al)膜を形成し、前記と同様にして同図(h)に示すように、アルミニウム(Al)膜をエッチングして上層配線を形成し、同図(i)に示すように、SOGを塗布し、上層配線間をSOGで埋めることで多層配線構造を形成するようにしている。

実際の多層配線は上記のようなエッチング技術を応用して、5層以上になっているものが多い。

#### 【0003】

半導体デバイスの高集積化についての要求は益々高まっており、ゲート長が0.15 $\mu$ m世代に突入しつつある。この場合の配線材料として、従来のAlに代り、Cuを用いた方が次のような点で半導体素子特性の向上が図れることが分っている。

#### 【0004】

CuはAlに比べEM(エレクトロマイグレーション)耐性に優れ、低抵抗のため配線抵抗による信号遅延を低減でき、高電流密度の使用が可能、即ち、許容電流密度を3倍以上も緩和でき、配線幅を微細化できる。

#### 【0005】

しかしながら、CuはAlに比べエッチングレートのコントロールが難しいことから、CuをエッチングしないでCuの多層配線を実現する方法として銅ダマシ(象眼)法が注目されている。

#### 【0006】

図2に基づいて銅ダマシ法を説明する。

まず、図2(a)に示すように、基板上にCVD法により形成されるSiO<sub>2</sub>やSOGなどからなる層間絶縁膜を形成し、この上にパターンを形成したレジストマスクを設け、エッチングにて同図(b)に示すように、配線溝を形成し、次いで同図(c)に示すように、バリヤメタルを堆積せしめ、同図(d)に示すように、配線溝へCuを電界メッキなどによって埋め込んで下層配線を形成し、CM

P（化学研磨）によるバリヤメタルとCuの研磨を行った後、同図（e）に示すように、この上に再び層間絶縁膜を形成する。以下同様にして、パターン形成したレジストマスクを介して層間絶縁膜を選択的にエッチングして、同図（f）に示すように、この層間絶縁膜にビアホールと上層配線用の溝を形成（デュアルダマシン）し、同図（g）に示すように、これらビアホールと上層配線用の溝にバリヤメタルを堆積せしめ、同図（h）に示すように、ビアホールと上層配線用の溝に電界メッキなどによってCuを埋め込んで上層配線を形成するようにしている。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記したように、銅ダマシン法によって多層配線を形成する場合、ビアホールのアスペクト比（高さ／幅）を高めることが微細化において必須の要件となる。しかしながら、層間絶縁膜材としてCVDで形成される $\text{SiO}_2$ を用いた場合には、アスペクト比は精々2であり、満足できるものではない。

また、微細化には層間絶縁膜の低誘電率化が必須であるが、該 $\text{SiO}_2$ の誘電率は $\epsilon = 4.1$ と比較的高い。

#### 【0008】

そこで、誘電率の低い（ $\epsilon = 3.5$ 以下）有機又は無機SOGの使用が検討されている。しかしながら、このようなSOGを用いて銅ダマシン法によって多層配線を形成しても、多層配線形成後は該SOGの誘電率が本来有する誘電率よりも高くなってしまう。

#### 【0009】

また、層間絶縁膜材として有機SOGを用いた場合には、ポアゾンビア（poisoned via）と称する欠陥を生じやすい。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、例えば、銅ダマシン法を用いた多層配線形成後にあっては、有機SOGの場合には、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合（ $\text{CH}_3$ は一例）が切れて $\text{Si}-\text{OH}$ となっており、無機SOGの場合には、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合が切れて $\text{Si}-\text{OH}$ となっており、



この層間絶縁膜の構造変化に起因して、SOGの誘電率が高くなっていることを知見し、この知見に基づいて本発明を成したものである。

## 【0011】

即ち、特開平8-316228号公報には、無機SOG膜に対し、40Pa以下の圧力下で $O_2$ イオンを主反応種としたアッシング処理を施すことで、無機SOG膜の表面を緻密化して、後工程で熱処理或いは有機溶剤による処理を行ってもSi-H結合の切断を防ぎ、耐吸湿性を高める技術が開示されている。

そこで、同様の処理を銅ダマシン法でのレジストマスクの剥離（アッシング）に適用した場合、有機SOGの場合には、Si- $CH_3$ 結合が切れず、無機SOGの場合には、Si-H結合が切れず、したがって、SOGの本来的な特性である低誘電率を維持できるのではないかとの想定の上に本発明を成したものである。

## 【0012】

即ち、本発明に係る多層配線構造の形成方法は、誘電率3.5以下のシリカ系層間絶縁膜にレジストマスクを介してエッチングを行って配線溝またはビアホールを形成し、この配線溝またはビアホールに導電体を埋め込む多層配線構造の形成方法において、又はダマシン法を利用した多層配線構造の形成方法において、前記レジストマスクに対し、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.01 Torr～30.0 Torrの圧力雰囲気下で施すようにした。

尚、好ましい導電体としては銀、金、アルミニウム、銅等を挙げることができ、さらに好ましくは銅である。好ましい圧力範囲としては、0.01 Torr～1.2 Torrである。また、多層配線構造の形成方法としては、配線溝またはビアホールの内面にバリヤメタルを形成した後に、配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むダマシン法が好ましい。

## 【0013】

前記シリカ系層間絶縁膜としては、誘電率3.5以下であることが必要である。このような膜が形成される塗布液として有機SOG及び無機SOGが挙げられる。その有機SOGとしては、例えば炭素含有量が5～25原子量%の有機SOGが適当で、好ましい炭素含有量としては8～20原子量%ある。

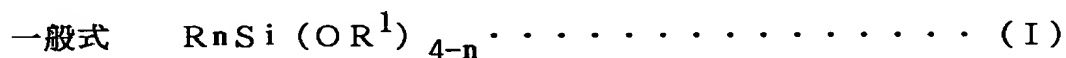
ここで、炭素含有量とは有機SOG中の有機基の割合を示す尺度であり、詳し

くは、有機 SOG 形成用塗布液を調製するアルコキシシラン化合物の反応量から理論的に算出されるものであり、総元素の原子量合計に対する炭素原子量の割合である。

炭素含有量が上記の範囲より小さいと有機成分が少なすぎ厚膜化できないし、また、クラックも生じやすくなる上、低誘電率という有機 SOG 本来の長所を失う。また、多すぎるとバリヤメタル層との密着性不足が起こり好ましくない。

#### 【0014】

上記炭素含有量を有する被膜を得るには、以下の式 (I) で表されるアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含むアルコキシシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解し、縮合反応して得られる化合物を含んでなる塗布液が好ましい。



(ただし、一般式 (I) における R は炭素数 1~4 のアルキル基、アリール基であり、 $\text{R}^1$  は炭素数が 1~4 のアルキル基であり、n は 1~2 の整数である。)

#### 【0015】

上記一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、

(イ)  $n=1$  の場合、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシラン

(ロ)  $n=2$  の場合、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシラン

が挙げられる。これらの (イ) 及び (ロ) を少なくとも 1 種使用することが必要

である。

【0016】

所望によりこれら (イ)、(ロ) と共縮合させることのできる他の成分として、上記一般式 (I) で表わされる化合物の  $n = 0$  の場合、すなわち、(ハ) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、等を用いることも有効である。

これらの中で実用上好ましい化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

【0017】

これらのアルコキシシラン化合物は、1 種用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。

具体的には、(イ) と (ハ) の 2 種を組み合わせた場合、若しくは (イ) と (ロ) と (ハ) の 3 種を組み合わせた場合、(イ) 単独の場合が好適である。

その際の反応モル比は、(イ) と (ハ) の 2 種を組み合わせる場合、(ハ) テトラアルコキシシラン 1 モルに対し (イ) モノアルキルトリアルコキシシラン 2 ～ 6 モル、好ましくは 2 ～ 4 モルを有機溶媒中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液が下地層との密着性に優れ好ましい。

【0018】

また、(イ) と (ロ) と (ハ) の 3 種を組み合わせる場合、(ロ) ジアルキルジアルコキシシラン 1 モルに対し (ハ) テトラアルコキシシラン 0.5 ～ 4 モル、好ましくは 1.0 ～ 3.0 モル及び (イ) モノアルキルトリアルコキシシラン 0.5 ～ 4 モル、好ましくは 0.5 ～ 3.0 モルを有機溶媒中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液が下地層との密着性に優れ好ましい。

【0019】

また (イ) モノアルキルトリアルコキシシラン単独の場合は、ラダー型の加水分解縮合物が得られやすく、このラダー型は有機又は無機 SOG の中で最も低誘電率の膜を形成するため好ましい。

加水分解物は完全加水分解物であってもよいし、部分加水分解物であってもよい。加水分解度は水の添加量により調整することができ、目的とする有機 SOG 被膜の特性により、適宜、水の添加量を調整すればよいが、一般には前記一般式で表されるアルコキシシラン化合物の合計量 1 モルに対し 1.0～10.0 倍モル、好ましくは 1.5～8.0 倍モルの割合で反応させることが望ましい。この範囲より少なすぎると加水分解度が低くなり、被膜形成が困難であるので好ましくない。また、多すぎるとゲル化を起こしやすく保存安定性が悪くなるので好ましくない。

## 【0020】

また、酸触媒としては、従来慣用的に使用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸が挙げられる。無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸が挙げられる。

## 【0021】

この場合、酸触媒を塗布液中の酸の濃度が、1～1,000 ppm、好ましくは、5～500 ppm の範囲になるように酸触媒を加えるか、又は酸と加える水を混合し酸水溶液として加えて、加水分解させる。

加水分解反応は、通常 5～100 時間程度で完了する。また、室温から 80℃ を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物を含む有機溶剤に酸触媒水溶液を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。このようにして加水分解したアルコキシシラン化合物は、縮合反応を生起し、その結果、被膜形成能を有することになる。

## 【0022】

有機溶剤としては、従来慣用的に使用されている有機溶剤が使用できる。そのようなものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロ

ピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような多価アルコール誘導体、酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10～30モル倍量の割合で用いられる。

## 【0023】

一方、無機SOGとしては、トリアルコキシシランの酸加水分解縮合生成物を含有するアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする溶液からなり、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定に際し、重量増加を示すものが低誘電率、耐クラック性に優れ好ましい。

## 【0024】

上記無機SOGは、特開平9-137, 121号公報記載のトリアルコキシシランを $\text{SiO}_2$ 換算で1～5重量%の濃度でアルキレングリコールジアルキルエーテル中に溶解し、この溶液にトリアルコキシシラン1モル当り2.5～3.0モルの水を加え、酸触媒の存在下で加水分解縮合した後、反応混合物中の反応により生成したアルコール含有量を15重量%以下に調整することにより得られる。

## 【0025】

上記において、トリアルコキシシランの濃度を $\text{SiO}_2$ 換算で1～5重量%としたのは、ラダー構造の層間絶縁膜が得られることによる。有機であるか無機であるかに拘らず、ラダー構造とすることで、前記したように緻密な膜が形成され誘電率は低いので好ましい。

## 【0026】

上記トリアルコキシシランとしては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、

エトキシメトキシプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、ブトキシエトキシプロポキシシラン、ジメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシシラン、モノブトキシジメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中で実用上好ましい化合物は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

## 【0027】

次に溶媒としては、保存安定性を高めるためにアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることが必要である。このものを用いることにより、低級アルコールを溶媒として用いた従来方法におけるトリアルコキシシランのH-Si基の分解反応や中間に生成するシラノールの水酸基がアルコキシ基に置換する反応を抑制することができ、ゲル化を防止することができる。

## 【0028】

このアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールのジアルキルエーテル類を挙げることができる。これらの中で好ましいのはエチレングリコール又はプロピレングリコールのジアルキルエーテル特にジメチルエーテルである。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10～30モル倍量の割合で用いられる。

## 【0029】

トリアルコキシシランの加水分解を行うための水は、トリアルコキシシラン1モルに対し2.5～3.0モル、好ましくは2.8～3.0モルの範囲内の量で用いることが加水分解度を高めるために、必要である。この範囲より少なすぎる

と保存安定性は高くなるものの、加水分解度が低くなり加水分解物中の有機基の含有量が多くなり、被膜形成時にガスの発生が起こるし、また、多すぎると保存安定性が悪くなる。

【0030】

溶媒にアルコールを用いずアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたとしてもアルコキシシランの加水分解においてはアルコキシ基に相当するアルコールが必ず生成してくるので、反応系からこの生成してくるアルコールを除去しなければならない。具体的には、アルコールを塗布液中15重量%以下、好ましくは8重量%以下まで除去しておくことが必要である。アルコール分が15重量%を超えて残存していると、H-Si基と生成したアルコールが反応し、R-O-Si基が生成し、クラック限界が低下するし、被膜形成時にガスが発生し、前記したトラブルの原因となる。

【0031】

アルコールの除去方法としては、真空度30~300 mmHg、好ましくは、50~200 mmHg、温度20~50℃で2~6時間減圧蒸留する方法が好適である。このようにして得られた塗布液は、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定(TG)に際し、重量増加を示すこと、及び赤外吸収スペクトルにおいて3000  $\text{cm}^{-1}$ にピークを有しないという点で特徴づけられる。従来の塗布液例えば特開平4-216827号公報記載の塗布液の場合は熱重量測定に際し、重量減少を示すし、赤外吸収スペクトルにおいて、3000  $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークを有し、残存アルコキシ基が存在していることを示している。

【0032】

また、シリカ系層間絶縁膜の形成方法は、例えば、塗布液を半導体基板、ガラス基板、金属板、セラミック基板などの基板上に、スピナー法、ロールコート法、浸漬引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などで塗布し、溶媒を飛散させるために乾燥させ塗膜を形成する。次いで、250~500℃の温度で焼成することにより形成される。

## 【0033】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

## (実施例1)

## 塗布液の調製

テトラメトキシシラン 246 g (1.62 モル) とモノメチルトリメトキシシラン 440 g (3.24 モル) をプロピレングリコールモノプロピルエーテル 332 g (2.81 モル) に溶解しかき混ぜた。次いで、純水 277 g (15.39 モル) と硝酸 24 ppm を混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下したのち、約 5 時間かき混ぜ、その後室温で 5 日間静置させて固形分濃度 15 重量% の溶液とした。

## 【0034】

上記溶液を塗布液とし、この塗布液を基板上に塗布後 400℃ にて焼成して有機 SOG 膜を形成した。有機 SOG 被膜中の炭素含有量は次式より 12.4 原子量% であった。また、この有機 SOG 膜の誘電率を測定したところ 3.5 であった。

$$2C / [2(CH_3SiO_{3/2}) + SiO_2] \times 100$$

## 【0035】

次いで、この有機 SOG 膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてエッチングを行って配線溝を形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を 1.2 Torr の圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後配線溝にバリヤメタルを形成後 Cu を電界メッキ法にて埋設して下層配線を形成した。

## 【0036】

図 3 (a) は上記のアッシング処理時間を上の曲線から順にそれぞれ、60 秒、45 秒、30 秒、15 秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合には Si-C 結合が切れないことが分る。

## 【0037】

一方、図 3 (b) は、エッチングを行って配線溝を形成するまでの条件は前記



と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を30秒として、圧力を上の曲線から順にそれぞれ50 Torr、40 Torr、35 Torr、30 Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなるとSi-C結合が切れ、OH結合が生じることが分る。

【0038】

(実施例2)

塗布液の調製

テトラメトキシシラン304.4 g (2モル) とモノメチルトリメトキシシラン272.4 g (2モル) とジメチルジメトキシシラン120.2 g (1モル) とをイソプロピルアルコール608.6 g (8.21モル) に溶解しかき混ぜた。次いで、純水288.0 g (16モル) と硝酸40 ppmを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下したのち、約5時間かき混ぜ、その後室温で5日間静置させて固形分濃度16重量%の溶液とした。

【0039】

上記溶液を塗布液とし、この塗布液を(実施例1)の下層配線の上に塗布後40℃にて焼成して有機SOG膜を形成した。有機SOG被膜中の炭素含有量は次式より14.6原子量%であった。また、この有機SOG膜の誘電率を測定したところ3.0であった。

$$4C / [ (CH_3)_2SiO_{2/2} + 2(CH_3Si_{3/2}) + 2SiO_2 ] \times 100$$

【0040】

次いで、この有機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてデュアルダマシン法にてビアホールと上層配線溝をエッチングして形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を1.0 Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後ビアホール及び上層配線溝にバリヤメタルを形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して下層配線と電氣的に接続される上層配線を形成した。

【0041】

図4(a)は上記のアッシング処理時間を上の曲線から順にそれぞれ、60秒

、45秒、30秒、15秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合にはSi-C結合が切れないことが分る。

【0042】

一方、図4(b)は、エッチングを行ってビアホールと上層配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を30秒として圧力を上の曲線から順に、それぞれ50Torr、40Torr、35Torr、30Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなるとSi-C結合が切れ、OH結合が生じることが分る。

【0043】

(実施例3)

塗布液の調製

モノメチルトリエトキシシランを酸触媒下、加水分解、縮合して得られたラダー型加水分解縮合物をエタノールに溶解した固形分濃度10重量%の溶液を塗布液とした。この塗布液を(実施例1)の下層配線上に塗布後400℃にて焼成して有機SOG膜を形成した。なお、この塗布液から形成される有機SOG被膜中の炭素含有量は次式より17.9原子量%であった。また、この有機SOG膜の誘電率を測定したところ2.8であった。

$$C / [ (CH_3) SiO_{3/2} ] \times 100$$

【0044】

次いで、この有機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてデュアルدامシン法にてビアホールと上層配線溝をエッチングして形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.8Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後ビアホール及び上層配線溝にバリヤメタル形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して下層配線と電氣的に接続する上層配線を形成した。

【0045】

図5(a)は上記のアッシング処理時間を上の曲線から順にそれぞれ、60秒、45秒、30秒、15秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、

この図から、本発明の場合には Si-C 結合が切れないことが分る。

【0046】

一方、図 5 (b) は、エッチングを行ってビアホール及び上層配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を 20 秒として圧力を 40 Torr、35 Torr、30 Torr、0.01 Torr に変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなると Si-C 結合が切れ、OH 結合が生じることが分る。

【0047】

(実施例 4)

塗布液の調製

SiO<sub>2</sub> 換算濃度 3 重量%のトリエトキシシラン 73.9 g (0.45 モル) をエチレングリコールジメチルエーテル 799.0 g (8.87 モル) に溶解し、かき混ぜた。次いで、純水 24.2 g (1.34 モル) と濃硝酸 5 ppm を混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下した後、約 3 時間かき混ぜ、その後室温で 6 日間静置させて溶液を得た。

この溶液を 120~140 mmHg、40℃において 1 時間減圧蒸留し、固形分濃度 8 重量%、エタノール濃度 3 重量%の塗布液を調製した。

【0048】

上記塗布液を基板上に塗布後 400℃で焼成して無機 SOG 膜を形成した。この無機 SOG 膜の誘電率を測定したところ 3.0 であった。この無機 SOG 膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてエッチングを行って配線溝を形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を 0.5 Torr の圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後配線溝にバリヤメタルを形成後、Cu を電界メッキ法にて埋設して下層配線を形成した。

【0049】

図 6 中の上段と下段のスペクトルは上記のアッシング処理時間を、120 秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合に

は Si-H 結合が切れないことが分る。

【0050】

一方、図6の中段のスペクトルは、エッチングを行って配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を120秒として、圧力を35Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなると Si-H 結合が切れ、OH 結合が生じることが分る。

【0051】

【発明の効果】

以上に説明したように本発明によれば、誘電率3.5以下のシリカ系層間絶縁膜にレジストマスクを介してエッチングを行って配線溝またはビアホールを形成し、この配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むダマシン法を利用して多層配線構造を形成する際に、前記レジストマスクに対し、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.01Torr～30.0Torr（好ましくは0.01Torr～1.2Torr）の圧力雰囲気下で施すようにしたので、シリカ系層間絶縁膜の構造をなす Si と有機基或いは Si と水素基との結合が切れ難くなり、低誘電率を維持できる。

【0052】

また特に、有機 SOG を用いた場合には Si と有機基との結合が切れ難くなることで、ポアソンドビアの発生も抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)～(i)は、一般的な多層配線構造の形成工程を説明した図。

【図2】

(a)～(h)は、銅ダマシン法による多層配線構造の形成工程を説明した図。

【図3】

(a)は枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて雰囲気圧力を1.2Torrとして所定時間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトル。

ルのグラフ、(b)は同じプラズマアッシング装置を用いて、所定圧力において30秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

【図4】

(a)は枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて雰囲気圧力を1.0 Torrとして所定時間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ、(b)は同じプラズマアッシング装置を用いて所定圧力において、30秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

【図5】

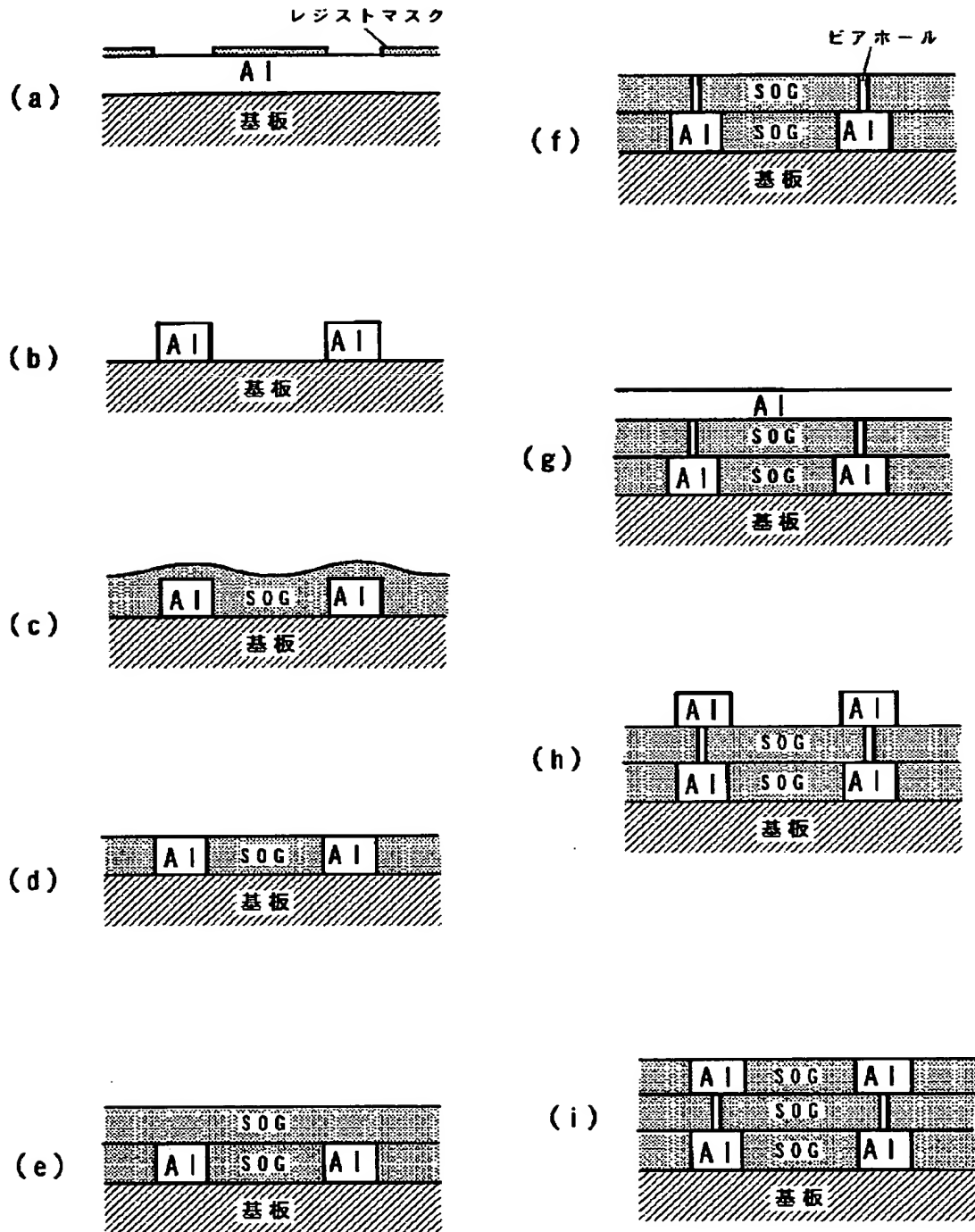
(a)は枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて雰囲気圧力を0.8 Torrとして所定時間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ、(b)は同じプラズマアッシング装置を用いて所定圧力において20秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

【図6】

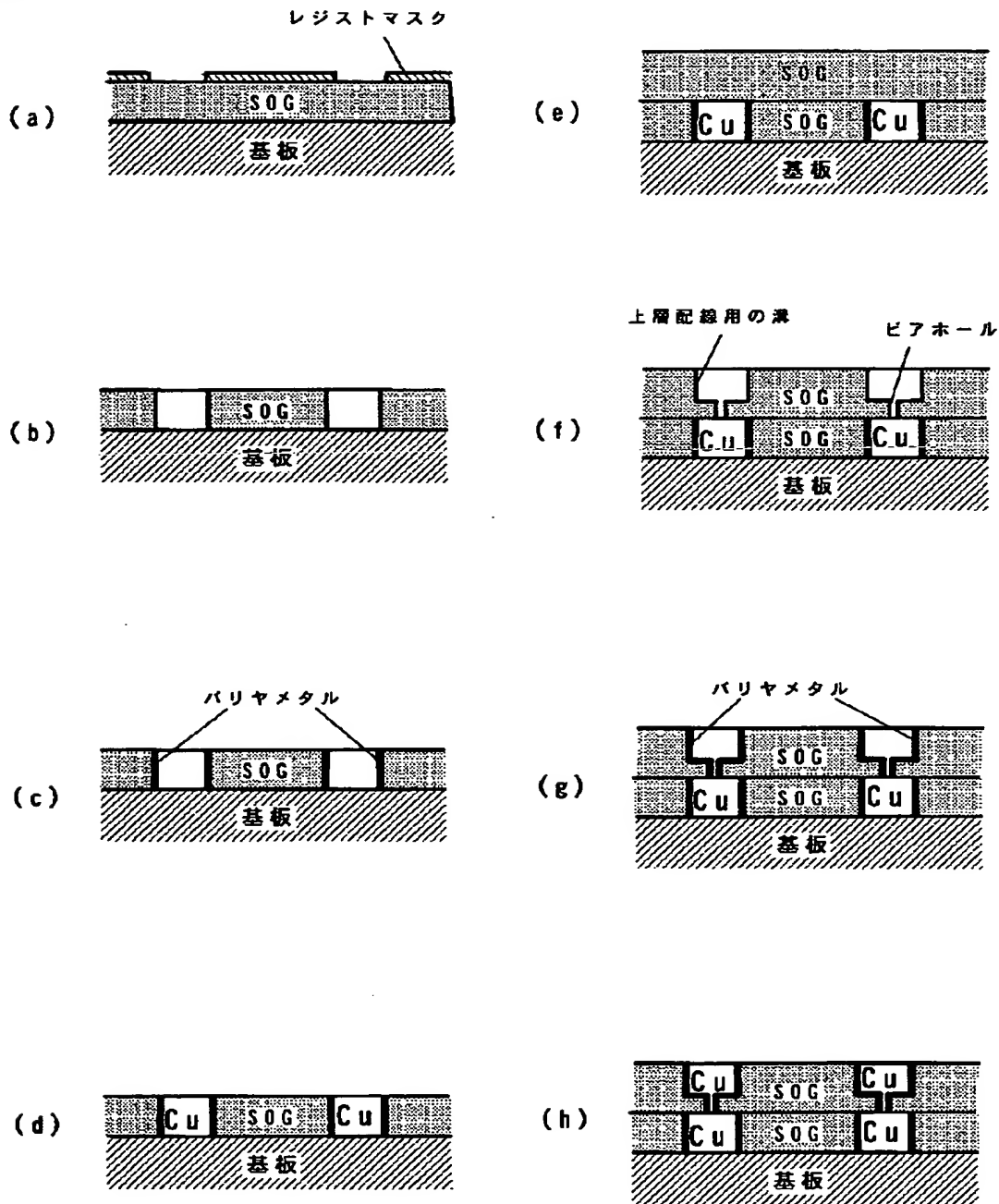
枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて所定圧力において120秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

【書類名】 図面

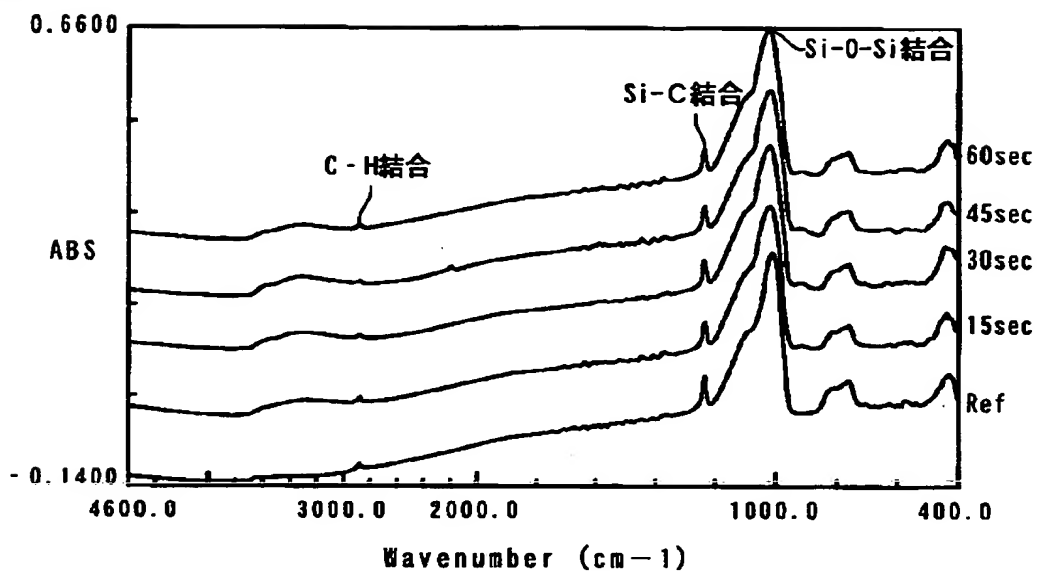
【図 1】



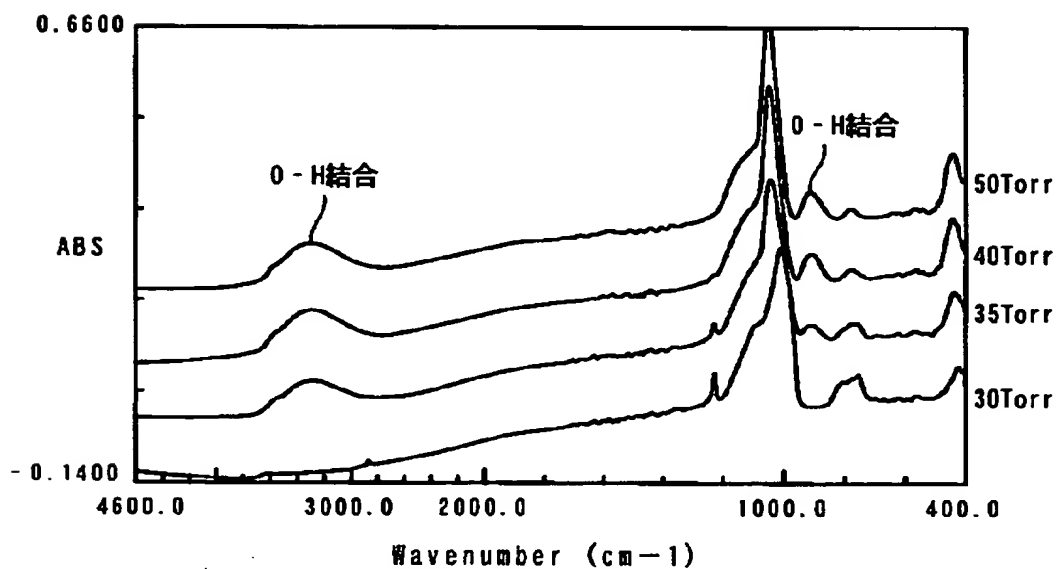
【図 2】



【図 3】



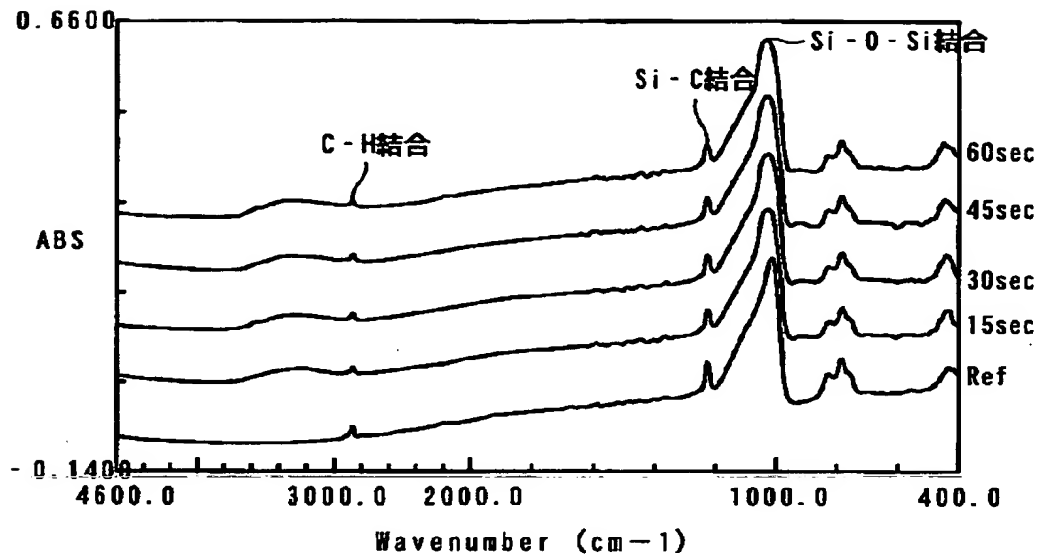
(a)



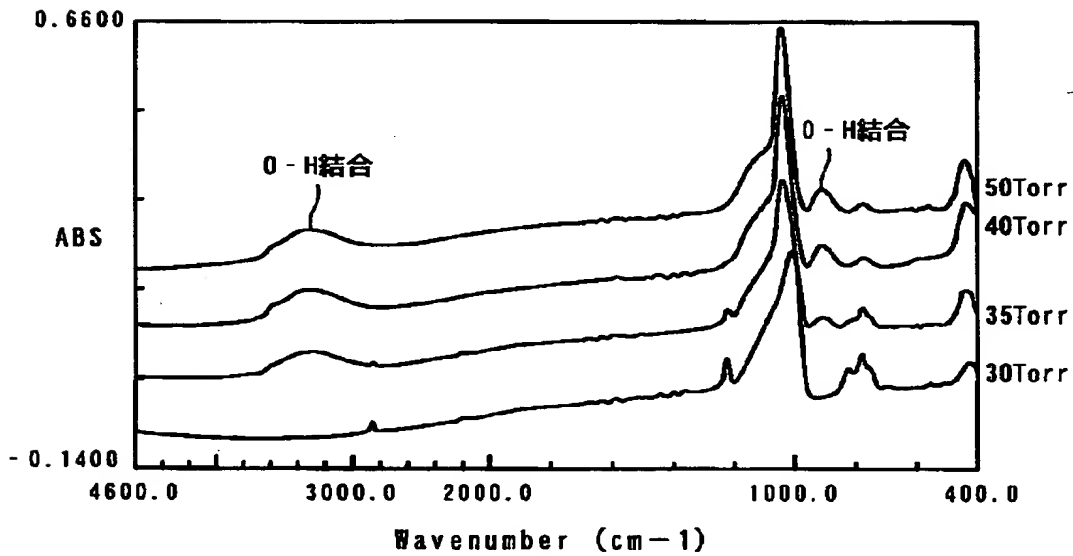
(b)



【図 4】

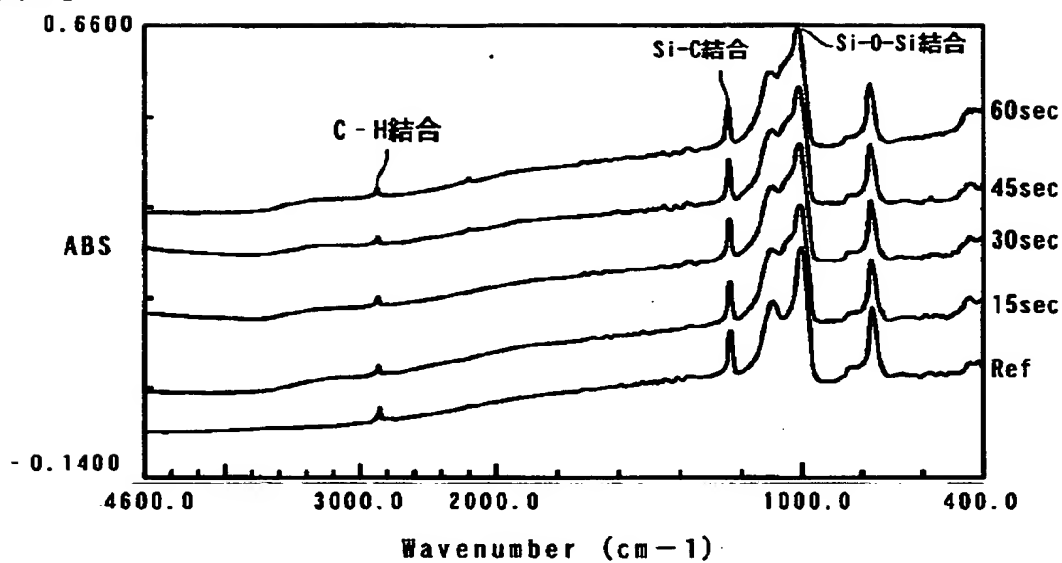


(a)

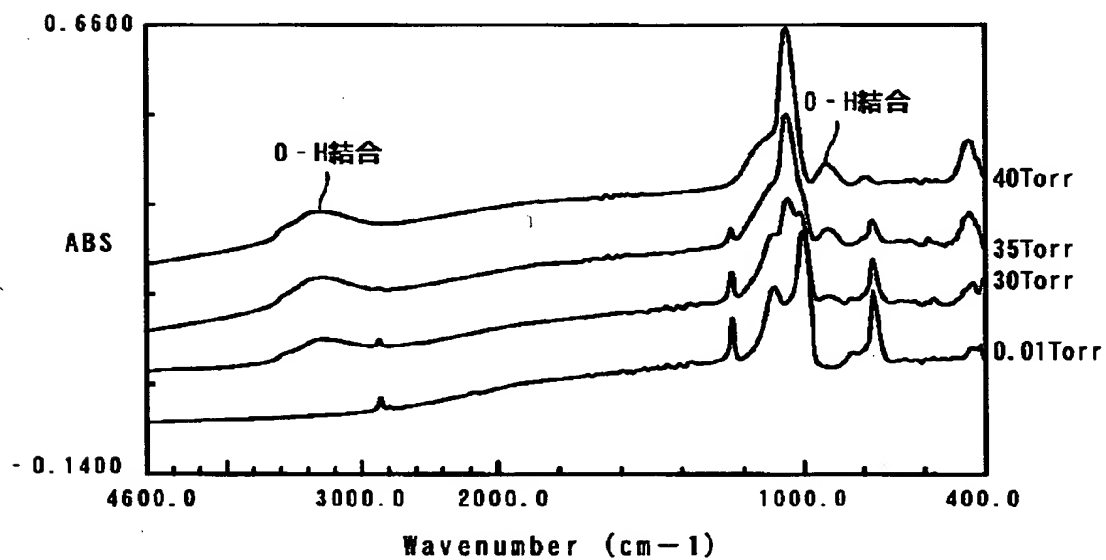


(b)

【図 5】

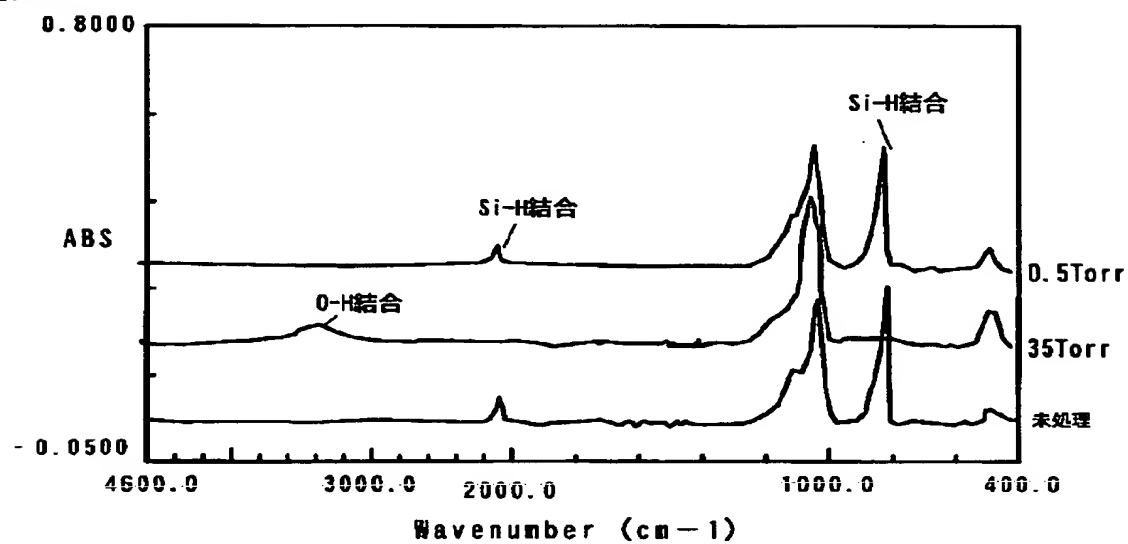


(a)



(b)

【图 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 SOG膜のSi原子と有機基（例えばCH<sub>3</sub>基）やH基の結合がアッシング時に切れるのを抑制して誘電率を低く抑える。

【解決手段】 低誘電率の有機又は無機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてエッチングを行って配線溝を形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を例えば1.2 Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後配線溝にバリヤメタル形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して配線を形成する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000220239  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100085257  
【住所又は居所】 東京都新宿区四谷 2 丁目 9 番 四谷高木ビル 2 階  
小山特許事務所  
【氏名又は名称】 小山 有  
【代理人】  
【識別番号】 230100631  
【住所又は居所】 東京都新宿区四谷 2 丁目 9 番 四谷高木ビル 2 階  
稲元法律特許事務所  
【氏名又は名称】 稲元 富保

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名 東京応化工業株式会社